

Veröffentlichungsnummer:

0 310 550
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 88810640.8

⑤ Int. Cl.⁴: **C 07 D 239/42**
C 07 D 239/30,
C 07 D 239/38, A 01 N 43/54

⑫ Anmeldetag: 20.09.88

③ Priorität: 28.09.87 CH 3750/87
11.04.88 CH 1333/88

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.04.89 Patentblatt 89/14

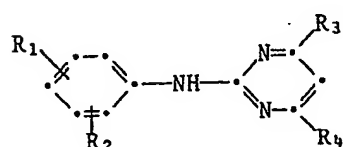
⑧ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦ Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑨ Erfinder: Hubele, Adolf, Dr.
Obere Egg 9
CH-4312 Magden (CH)

⑤ Schädlingbekämpfungsmittel.

⑥ Verbindungen der Formel



(I)

schaften. Die neuen Wirkstoffe können in Pflanzenschutz zur Verhütung des Befalls von Kulturpflanzen durch phytopathogene Mikroorganismen oder durch Schadinsekten und zur Bekämpfung dieser Schädlinge eingesetzt werden.

In welcher bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl; oder durch Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₈-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl; besitzen wertvolle mikrobizide und Insektizide Eigen-

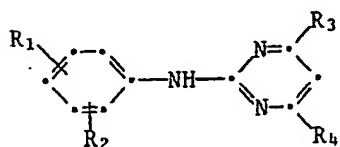
EP 0 310 550 A1

Beschreibung

Schädlingsbekämpfungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Anilino-pyrimidin-Derivate der nachstehenden Formel I. Sie betrifft ferner die Herstellung dieser Substanzen sowie agrochemische Mittel, die als Wirkstoff mindestens eine dieser Verbindungen enthalten. Die Erfindung betrifft ebenso die Herstellung der genannten Mittel sowie die Verwendung der Wirkstoffe oder der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen, vor allem von schädlichen Insekten und pflanzenschädigenden Mikroorganismen, vorzugsweise Pilzen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel I



(I)

in welcher bedeuten:

R₁ and R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃ Halogenalkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl; oder durch Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl; unter Einschluss ihrer Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe.

Unter Alkyl selbst oder als Bestandteil eines anderen Substituenten, wie Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy, sind je nach Anzahl der benannten Kohlenstoffatome beispielsweise zu verstehen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, sowie ihre Isomeren, wie z.B. Isopropyl, Isobutyl, tert.-Butyl oder sek.-Butyl. Halogen, auch Hal genannt, steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod. Halogenalkyl und Halogenalkoxy bezeichnen einfach bis perhalogenierte Reste, wie z.B. CHCl₂, CH₂F, CCl₃, CH₂Cl, CHF₂, CF₃, CH₂CH₂Br, C₂Cl₅, CH₂Br, CHBrCl usw., vorzugsweise CF₃. Cycloalkyl steht je nach Zahl der genannten Kohlenstoffatome z.B. für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

N-Pyrimidinylanilinverbindungen sind bereits bekannt. So sind in der publizierten europäischen Patentanmeldung 0 224 339 und der DD-Patentschrift 151 404 Verbindungen, die eine N-2-Pyrimidinylstruktur aufweisen, als wirksam gegen pflanzenschädigende Fungi beschrieben. Die bekannten Verbindungen konnten jedoch bisher die in der Praxis an sie gestellten Forderungen nicht in vollem Masse befriedigen. Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I unterscheiden sich in charakteristischer Weise von den bekannten Verbindungen durch die Einführung mindestens eines Cycloalkyl-Restes und anderer Substituenten in die Anilinopyrimidin-Struktur, wodurch bei den neuen Verbindungen eine unerwartet hohe fungizide Wirksamkeit und insektizide Wirkung erreicht wird.

Die Verbindungen der Formel I sind bei Raumtemperatur stabile Öle, Harze oder Feststoffe, die sich durch wertvolle mikrobizide Eigenschaften auszeichnen. Sie lassen sich auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten präventiv und kurativ zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Mikroorganismen einsetzen. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe der Formel I zeichnen sich bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht nur durch hervorragende insektizide und fungizide Wirkung, sondern auch durch besonders gute Pflanzenverträglichkeit aus.

Die Erfindung betrifft sowohl die freien Verbindungen der Formel I als auch deren Additionssalze mit anorganischen und organischen Säuren sowie deren Komplexe mit Metallsalzen.

Erfindungsgemässe Salze sind insbesondere Additionssalze mit unbedenklichen anorganischen oder organischen Säuren, beispielsweise Halogenwasserstoffsäuren, z.B. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Salpetersäure, oder organischen Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Thioharnsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure oder 1,2-Naphthalin-disulfonsäure.

Metallsalzkomplexe der Formel I bestehen aus dem zugrundeliegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, z.B. den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicyclaten, Benzoaten usw. der Elemente der zweiten Hauptgruppe wie Calcium und Magnesium und der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink usw. Bevorzugt sind die Nebengruppen-Elemente der 4. Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe können ein-

oder mehrkernig auftreten, d.h. sie können ein oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten.

Eine wichtige Gruppe von Pflanzenfungiziden und Insektiziden sind jene der Formel I, bei denen R₁ und R₂ Wasserstoff bedeuten.

Eine besondere Gruppe stellen folgende Verbindungen der Formel I dar, in denen R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkoxy; 5

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder durch Halogen oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl; und

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten.

Folgende Wirkstoffgruppen sind aufgrund ihrer ausgeprägten mikrobiziden, insbesondere pflanzenfungiziden, Aktivität bevorzugt: 10

Gruppe 1a: Verbindungen der Formel, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Halogenmethyl, Methoxy, Ethoxy oder Halogenmethoxy; 15

R₃ Wasserstoff, Methyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiertes Methyl; Ethyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiertes Ethyl; n-Propyl oder sek.-Butyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen R₁=R₂=Wasserstoff ist (= Gruppe 1aa). 20

Gruppe 1b: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy oder Difluormethoxy; 25

R₃ Wasserstoff, Methyl, durch Fluor, Chlor oder Cyano substituiertes Methyl, Ethyl oder n-Propyl;

R₄ C₃-C₅-Cycloalkyl oder durch Methyl oder Chlor substituiertes C₃-C₅-Cycloalkyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen R₁=R₂=Wasserstoff ist (= Gruppe 1bb).

Gruppe 1c: Verbindung der Formel I, worin bedeuten: 30

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl;

R₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl;

R₄ Cyclopropyl oder durch Methyl oder Chlor substituiertes Cyclopropyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen R₁=R₂=Wasserstoff ist (= Gruppe 1cc). 35

Gruppe 1d: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ Wasserstoff;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl;

R₄ Cyclopropyl oder durch Methyl substituiertes Cyclopropyl. 40

Gruppe 2a: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂-Alkyl, Halogenmethyl, C₁-C₂-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy; 45

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl; durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁-C₂-Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₄-Cycloalkyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen R₁=R₂=Wasserstoff ist (= Gruppe 2aa). 50

Gruppe 2b: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Difluormethoxy; 55

R₃ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁-C₂-Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₄-Cycloalkyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen R₁=R₂=Wasserstoff ist (= Gruppe 2bb). 60

Gruppe 2c: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Difluormethoxy; 65

R₃ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl; durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁-C₂-Alkyl; Cyclopropyl oder durch

Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;
 R_4 C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C_3 - C_4 -Cycloalkyl.

Unter den vorstehend genannten Verbindungen stellen jene eine besonders bevorzugte Gruppe dar, bei denen $R_1 = R_2 = \text{Wasserstoff}$ ist (= Gruppe 2c).

Gruppe 2d: Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R_1 und R_2 Wasserstoff;

R_3 C_1 - C_3 -Alkyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Hydroxy substituiertes Methyl; Cyclopropyl, durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Cyclopropyl;

R_4 C_3 - C_4 -Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Fluor, Chlor, Brom bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C_3 - C_4 -Cycloalkyl.

Unter den besonders bevorzugten Einzelsubstanzen sind z.B. zu nennen:

2-Phenylamino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin (Verb. Nr. 1.1)

2-Phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin (Verb. Nr. 1.6)

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.14)

2-Phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.236)

2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin (Verb. Nr. 1.48)

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin (Verb. Nr. 1.59)

2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.13)

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorcyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.66)

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorcyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.69)

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorcyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.84)

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-fluorcyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.87)

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-chlorcyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.94)

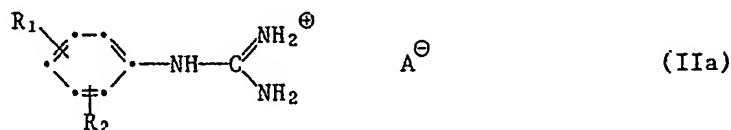
2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.108)

2-Phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin (Verb. Nr. 1.131)

2-(p-Fluorphenylamino)-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin (Verb. Nr. 1.33).

Die Verbindungen der Formel I werden hergestellt, indem man

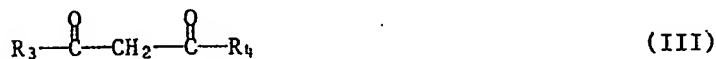
1. ein Phenylguanidinsalz der Formel IIa



oder das zugrundeliegende Guanidin der Formel IIb



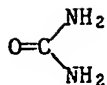
mit einem Diketon der Formel III



ohne Lösungsmittel oder in einem aprotischen, bevorzugt in einem protischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 60°C bis 160°C, bevorzugt 60°C bis 110°C, umgesetzt, oder

2. in einem mehrstufigen Verfahren:

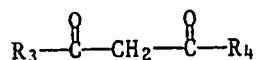
2.1 Harnstoff der Formel IV



(IV)

5

mit einem Diketon der Formel III

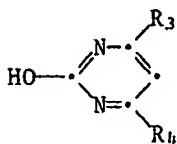


(III)

10

in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20°C bis 140°C, bevorzugt 20°C bis 40°C, zur Reaktion bringt und zu einer Pyrimidinverbindung der Formel V

15



(V)

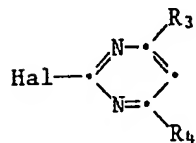
20

cyclisiert und

25

2.2 die OH-Gruppe in der erhaltenen Verbindung der Formel V weiter mit überschüssigem POHal₃ in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 50°C bis 110°C, bevorzugt bei der Rückflusstemperatur des POHal₃, gegen Halogen austauscht

30



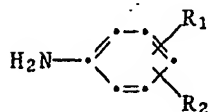
(VI)

35

wobei Hal in vorstehenden Formeln Halogen, besonders Chlor oder Brom, bedeutet, und

2.3 die erhaltene Verbindung der Formel VI weiter mit einer Anilinverbindung der Formel VII

40



(VII)

45

je nach Verfahrensbedingungen entweder

50

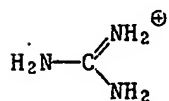
a) in Gegenwart eines Protonenakzeptors, wie der überschüssigen Anilinverbindung der Formel VII oder einer anorganischen Base, mit oder ohne Lösungsmittel oder

b) in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel bei jeweils Temperaturen von 60°C bis 120°C, bevorzugt 80°C bis 100°C, umgesetzt oder

3. in einem zwei-stufigen Verfahren:

55

3.1 ein Guanidinsalz der Formel VIII



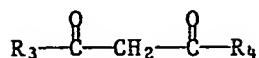
A[⊖]

(VIII)

60

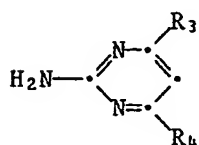
65

mit einem Diketon der Formel III



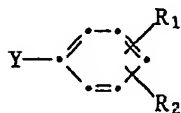
(III)

- a) ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 100°C bis 160°C, bevorzugt 120°C bis 150°C, oder
b) in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 30°C bis 140°C, bevorzugt 60°C bis 120°C,
zu einer Pyrimidinverbindung der Formel IX



(IX)

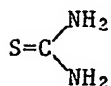
cyclisiert und
3.2 die erhaltene Verbindung der Formel IX mit einer Verbindung der Formel X



(X)

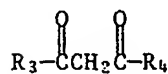
unter Abspaltung von HY in Gegenwart eines Protonenakzeptors in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 30°C bis 140°C, bevorzugt 60°C bis 120°C, umgesetzt, wobei in den Formeln II bis X die Substituenten R₁ bis R₄ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, A[⊖] ein Säureanion und Y Halogen darstellen, oder aber

4. in einem mehrstufigen Verfahren:
4.1a) Thioharnstoff der Formel XI



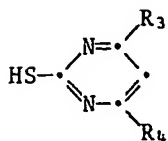
(XI)

mit einem Diketon der Formel III



(III)

in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20°C bis 140°C, bevorzugt 20°C bis 60°C, zur Reaktion bringt und zu einer Pyrimidinverbindung der Formel

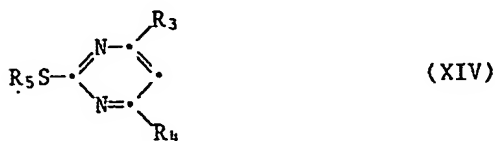


(XII)

cyclisiert und deren Alkali- oder Erdalkalisalz mit einer Verbindung der Formel XIII



wobei R_5 C_1 - C_8 -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit Halogen und/oder C_1 - C_4 Alkyl substituiertes Benzyl und Z Halogen bedeuten, zu einer Pyrimidinverbindung der Formel XIV

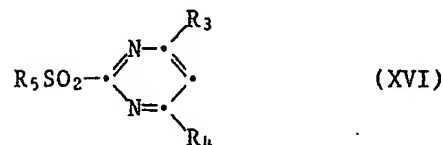


umsetzt, oder
b) ein Isothiuroniumsalz der Formel XV

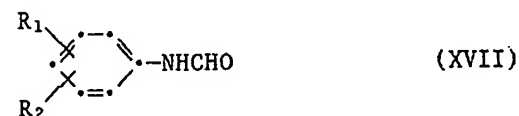


mit einem Diketon der Formel III, bevorzugt in einem protischen Lösungsmittel, bei Temperaturen von 20°C bis 140°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, zur Reaktion bringt und ebenfalls zu einer Pyrimidinverbindung der Formel XIV gelangt und

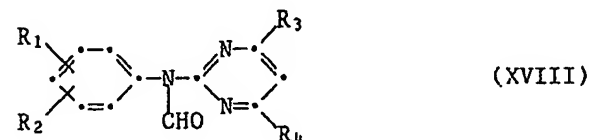
4.2 die erhaltene Verbindung der Formel XIV mit einem Oxydationsmittel, z.B. mit einer Persäure, zu der Pyrimidinverbindung der Formel XVI



oxydiert und
4.3 die erhaltene Verbindung der Formel XVI mit einem Formylanilin der Formel XVII



in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base als Protonenakzeptor bei Temperaturen zwischen -30°C bis 120°C zu einer Verbindung der Formel XVIII



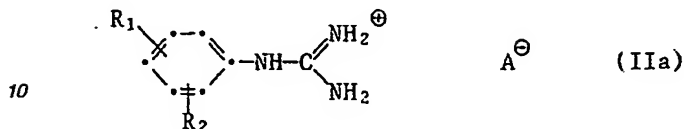
umsetzt und

4.4 die erhaltene Verbindung der Formel XVIII einer Hydrolyse in Gegenwart einer Base, z.B. Alkalihydroxid, oder einer Säure, z.B. Halogenwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelgemischen, wie wässrigen Alkoholen oder Dimethylformamid, bei Temperaturen von 10°C bis 110°C, bevorzugt 30°C bis 60°C, unterwirft, wobei in den Formeln XI bis XVIII die Substituenten R_1 bis R_4 die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, und A^- ein Säureanion

und Y Halogen darstellen.
Verbindungen der Formel I, in denen R₃ die CH₂OH-Gruppe darstellt, sind in speziellen Verfahren herstellbar, indem man

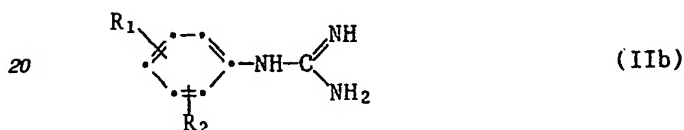
A1.1 das Guanidinsalz der Formel IIa

5



15

oder das Guanidin der Formel IIb



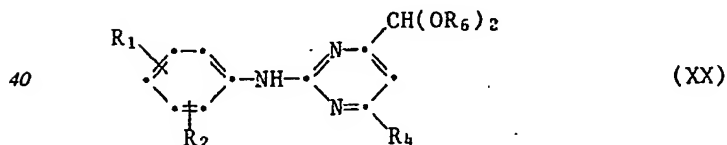
25

mit einem Keton der Formel XIX



worin R₆ C₁-C₄-Alkyl bedeutet, in einem protischen Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 40°C bis 160°C, bevorzugt 60°C bis 110°C, zu einer Pyrimidinverbindung der Formel XX

35

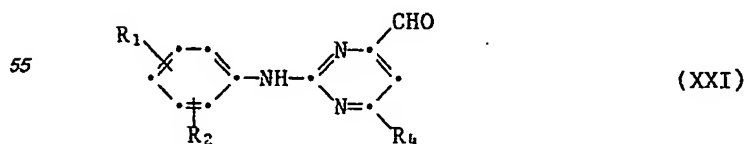


45

umsetzt und

A1.2 das erhaltene Acetal der Formel XX in Gegenwart einer Säure, z.B. Halogenwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelgemischen, z.B. mit Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Dimethylformamid, bei Temperaturen von 20°C bis 100°C, bevorzugt 30°C bis 60°C, zum Pyrimidinaldehyd der Formel XXI

50

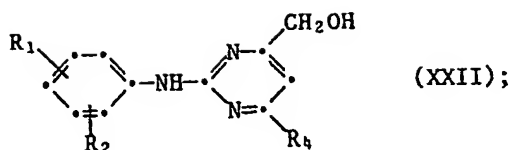


60

hydrolysiert und

A1.3 die erhaltene Verbindung der Formel XXI mit elementarem Wasserstoff unter Verwendung eines Katalysators hydriert oder mit einem Reduktionsmittel wie Natriumborhydrid zum entsprechenden Alkohol XXII reduziert

65

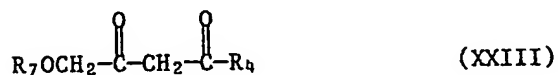


5

oder

A2.1 das Guanidinsalz der Formel IIa oder das Guanidin der Formel IIb mit einem Diketon der Formel XXIII

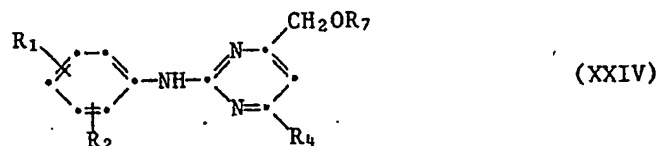
10



15

worin R₇ unsubstituiertes oder mit Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyl darstellt, in einem protischen Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 40°C bis 160°C, bevorzugt 60°C bis 110°C, zu einer Pyrimidinverbindung der Formel XXIV

20



25

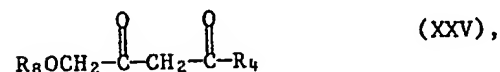
umsetzt und in diesem durch

30

A2.2 Hydrierung in einem Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen Lösungsmittel, z.B. Dioxan oder Tetrahydrofuran, mit einem Katalysator wie Palladium-Kohle, bevorzugt Raney-Nickel, bei Temperaturen von 20°C bis 90°C, bevorzugt 50°C bis 90°C, den Rest CH₂OR₇ in den Rest CH₂OH überführt; oder

A3.1 das Guanidinsalz der Formel IIa oder das Guanidin der Formel IIb mit einem Diketon der Formel XXV

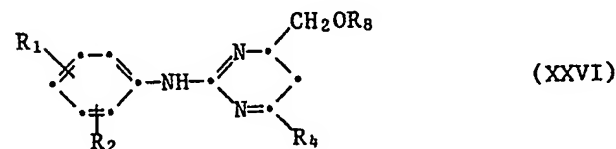
35



40

worin R₈ C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder unsubstituiertes oder mit Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Benzyl darstellt, in einem protischen Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 40°C bis 160°C, bevorzugt 60°C bis 110°C zu einer Pyrimidinverbindung XXVI

45



50

umsetzt und

55

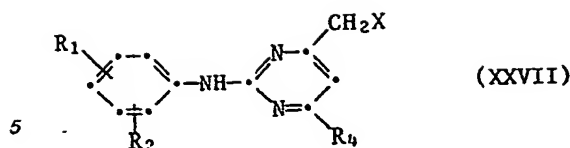
A3.2 mit der erhaltenen Verbindung der Formel XXVI eine Etherspaltung mit einer Halogenwasserstoffsäure, bevorzugt Bromwasserstoffsäure, oder einer Lewis-Säure wie Aluminiumhalogenid (z.B. AlCl₃) oder Borhalogenid B(Hal)₃ (z.B. BBr₃ oder BCl₃) in aprotischen Lösungsmitteln, z.B. Kohlenwasserstoffen, oder Halogenkohlenwasserstoffen, bei Temperaturen von -80°C bis 30°C, bevorzugt -70°C bis 20°C, durchführt.

Verbindungen der Formel I, in denen R₃ die CH₂Hal-Gruppe darstellt, sind herstellbar, indem man eine Verbindung der Formel XXII mit Phosphorhalogenid oder Thionylhalogenid in Gegenwart von tertiären Basen, z.B. Pyridin oder Triethylamin, in inerten Lösungsmitteln, bei Temperaturen von 0°C bis 110°C, bevorzugt von 0°C bis 80°C, umsetzt.

60

Verbindungen der Formel I, in denen R₃ die CH₂F-Gruppe bedeutet, lassen sich herstellen, indem man eine Verbindung der Formel XXVII

65



10 worin X Chlor oder Brom bedeutet, mit Kaliumfluorid, bevorzugt lyophilisiertem Kaliumfluorid, in Gegenwart von katalytischen Mengen Cäsiumfluorid oder einem Kronenether, z.B. 18-Crown-6-ether, in aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, bei Temperaturen von 50°C bis 160°C in einem Druckautoklaven reagieren lässt.

15 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in denen R₃ die CH₂F-Gruppe darstellt, besteht in der Fluorierung einer Verbindung der Formel XXII mit N,N-Diethylaminoschwefeltrifluorid (= DAST) in aprotischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran oder Dioxan, bei Temperaturen von 0°C bis 100°C, bevorzugt 10°C bis 50°C.

Auch in den vorstehenden Formeln XVIII bis XXVII haben R₁, R₂ und R₄ die für Formel I gegebene Bedeutung.

20 In den beschriebenen Verfahren kommen bei den Verbindungen der Formeln IIa und VIII für das Säureanion A^o beispielsweise folgende Salzreste in Betracht: Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Halogenid, Sulfat oder Hydrogensulfat.

Im vorstehend beschriebenen Verfahren kommen bei der Verbindung der Formel XV für das Säureanion A^o beispielsweise folgende Salze in Betracht: Halogenid, Sulfat oder Hydrogensulfat.

25 Unter Halogenid sind jeweils Fluorid, Chlorid, Bromid oder Jodid, bevorzugt Bromid oder Chlorid, zu verstehen.

Als Säuren finden vornehmlich anorganische Säuren, wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, beispielsweise Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure, sowie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure Verwendung; jedoch können auch geeignete organische Säuren wie Essigsäure, Toluolsulfonsäure u.a. verwendet werden.

Als Protonenakzeptoren dienen z.B. anorganische oder organische Basen, wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliverbindungen, z.B. die Hydroxide, Oxide oder Karbonate von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium oder auch Hydride wie z.B. Natriumhydrid. Als organische Basen seien beispielsweise tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethylendiamin, Pyridin genannt.

35 In den vorstehend beschriebenen Verfahren können in Anpassung an die jeweiligen Reaktionsbedingungen beispielsweise folgende Lösungsmittel neben den z.T. genannten verwendet werden.

Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorethylen, Tetrachlorethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform, Chlornaphthalin, Tetrachlorkohlenstoff, 40 Trichlorethan, Trichlorethylen, Pentachlorethan, Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-cis-Dichlorethylen, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Dibrombenzol, Chlortoluol, Trichlortoluol; Ether, wie Ethylpropylether, Methyl-tert.-butylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Di-isobutylether, Diisopropylether, Diisopropylether, Anisol, Cyclohexylmethylether, Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thioanisol, Dichlordiethylether; Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitromethan, Nitroethan, Nitrobenzol, Chlornitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile wie Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Benzonitril, m-Chlorbenzonitril; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Heptan, Hexan, Octan, Nonan, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalles von 70°C bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Petrolether, Ligroin, Trimethylpentan, wie 2,3,3-Trimethylpentan; Ester wie Ethylacetat, Acetessigester, Isobutylacetat; Amide, z.B. Formamid, Methylformamid, Dimethylformamid; 50 Ketone, wie Aceton, Methylethylketon; Alkohole, insbesondere niedere aliphatische Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol sowie die Isomeren der Butanole; gegebenenfalls auch Wasser. Auch Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel kommen in Betracht.

Analoge Synthesemethoden zu den vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren sind in der Literatur publiziert.

55 Als Hinweise seien genannt:

Verfahren 1: A. Kreutzberger und J. Gillissen, J. Heterocyclic Chem. 22, 101 (1985).

Verfahren 2, Stufe 2.1: O. Stark, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 699 (1909); J. Hale, J. Am. Chem. Soc. 36, 104 (1914); G.M. Kosolapoff, J. Org. Chem. 26, 1895 (1961). Stufe 2.2: St. Angerstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 3956 (1901); G.M. Kosolapoff, J. Org. Chem. 26, 1895 (1961). Stufe 2.3: M.P.V. Boarland and J.F.W. McOmie, J. Chem. Soc. 1951, 1218; T. Matsukawa und K. Shirakuwa, J. Pharm. Soc. Japan 71, 933 (1951); Chem. Abstr. 46, 4549 (1952).

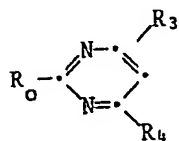
60 Verfahren 3: A. Combes und C. Combes, Bull. Soc. Chem. (3), 7, 791 (1892); W.J. Hale und F.C. Vibrans, J. Am. Chem. Soc. 40, 1046 (1918).

Die beschriebenen Herstellungsverfahren einschliesslich aller Teilschritte sind ein Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

65 Folgende Verbindungen, die bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I als Zwischenprodukte

verwendet werden, sind neu und stellen einen Teil der vorliegenden Erfindung dar:

1) Verbindungen der Formel



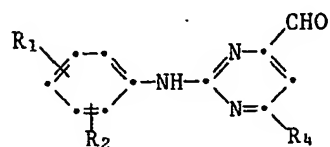
worin bedeuten:

R_0 Halogen oder RSO_2 -; R_3 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl; oder durch Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R_4 C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl; und

R_5 C_1 - C_8 -Alkyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Benzyl. Als Halogensubstituent R_0 sind Chlor und Brom bevorzugt.

2) Verbindungen der Formel XXI



(XXI)

worin bedeuten:

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy oder C_1 - C_3 Halogenalkoxy;

R_4 C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel I ein für praktische Bedürfnisse sehr günstiges biozides Spektrum zur Bekämpfung von Insekten und phytopathogenen Mikroorganismen, insbesondere Fungi, aufweisen. Sie besitzen sehr vorteilhafte kurative, präventive und insbesondere systemische Eigenschaften und werden zum Schutz von zahlreichen Kulturpflanzen eingesetzt. Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen die auftretenden Schädlinge eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile z.B. vor phytopathogenen Mikroorganismen verschont bleiben.

Verbindungen der Formel I sind z.B. gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Fungi imperfecti (insbesondere Botrytis, ferner Pyricularia, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora und Alternaria); Basidiomyceten (z.B. Rhizoctonia, Hemileia, Puccinia). Darüber hinaus wirken sie gegen die Klasse der Ascomyceten (z.B. Venturia und Erysiphe, Podosphaera, Monilinia, Uncinula) und der Oomyceten (z.B. Phytophthora, Pythium, Plasmopara). Die Verbindungen der Formel I können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden. Verbindungen der Formel I sind darüberhinaus gegen Schadinsekten wirksam, z.B. gegen Getreide-Schädlinge, insbesondere Reisschädlinge.

Die Erfindung betrifft auch die Mittel, die als Wirkstoffkomponente Verbindungen der Formel I enthalten, insbesondere pflanzenschützende Mittel, sowie deren Verwendung auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten.

Darüber hinaus schließt die vorliegende Erfindung auch die Herstellung dieser Mittel ein, die gekennzeichnet ist durch das innige Vermischen der Aktivsubstanz mit einem oder mehreren hierin beschriebenen Substanzen bzw. Substanzgruppen. Eingeschlossen ist auch ein Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, das sich durch Applikation der neuen Verbindungen der Formel I bzw. der neuen Mittel auszeichnet.

Als Zielkulturen für den hierin offenbarten pflanzenschützenden Einsatz gelten im Rahmen dieser Erfindung beispielsweise folgende Pflanzenarten: Getreide (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais, Sorghum und verwandte Species); Rüben (Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein und Beerenobst (Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him- und Brombeeren); Hülsenfrüchte (Bohnen, Linsen, Erbsen,

Soja); Oelkulturen (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gürkengewächse (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten (Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (Avocado, Cinnamomum, Kampfer) oder Pflanzen wie Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse sowie Zierpflanzen.

Wirkstoffe der Formel I werden üblicherweise in Form von Zusammensetzungen verwendet und können gleichzeitig oder nacheinander mit weiteren Wirkstoffen auf die zu behandelnde Fläche oder Pflanze gegeben werden. Diese weiteren Wirkstoffe können sowohl Düngemittel, Spurenelemente-Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können dabei auch selektive Herbizide sowie Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Molluskizide oder Gemische mehrerer dieser Präparate zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen Verwendung finden.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen eines Wirkstoffs der Formel I bzw. eines agrochemischen Mittels, das mindestens einen dieser Wirkstoffe enthält, ist das Aufbringen auf das Blattwerk (Blattapplikation). Applikationsfrequenz und Aufwandmenge richten sich dabei nach dem Befallsdruck des betreffenden Erregers. Die Wirkstoffe der Formel I können aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanze gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanze mit einer flüssigen Zubereitung trinkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reis-Feld zudosieren. Die Verbindungen der Formel I können aber auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einer flüssigen Zubereitung des Wirkstoffs trinkt oder sie mit einer festen Zubereitung beschichtet.

Die Verbindungen der Formel I werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt. Dafür werden sie zweckmässigerweise z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, durch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 50 g bis 5 kg Aktivsubstanz (AS) je ha, bevorzugt 100 g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 200 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel kommen in Frage: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xylolemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Diäthylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder Ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Monmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht-sorptive Trägermaterialien, z.B. Calcit oder Sand, in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Besonders vorteilhafte applikationsfördernde Zuschlagstoffe, die zu einer starken Reduktion der Aufwandmenge führen können, sind ferner natürliche (tierische oder pflanzliche) oder synthetische Phospholipide aus der Reihe der Kephale und Lecithine, die man beispielsweise aus Sojabohnen gewinnen kann.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffs der Formel I nichtionogene, kation-und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen, als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀-C₂₂), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-Methyllaurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Alkansulfonate, Fettalkoholsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylsulfonate.

Die Fettalkoholsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxyd-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Ethylenoxyd-Adduktes in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolether-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäure und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind wasserlösliche 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltende Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheiten 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxydaddukte, Tributylphenoxypolyethylenethanol, Polyethylen glykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chlorethyl)-ammoniumbromid.

Weitere in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind dem Fachmann bekannt oder können der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 %, Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1 %, insbesondere 99,9 bis 5 %, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 25 %, eines Tensides.

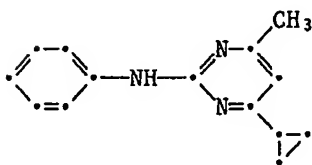
Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken.

1. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1.1 Herstellung von 2-Phenylamino-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidin



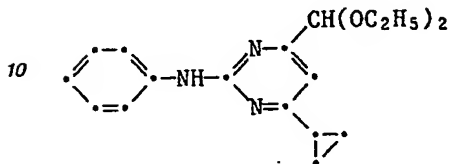
[Verb. Nr. 1.1]

10 g (51 mmol) Phenylguanidin-hydrogencarbonat und 9,7 g (77 mmol) 1-Cyclopropyl-1,3-butandion werden unter Rühren 6 Stunden auf 110°C erwärmt, wobei die einsetzende Kohlendioxidentwicklung mit fortschreitender Reaktionsdauer nachläßt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die dunkelbraune Emulsion mit 50 ml Diethylether versetzt, zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl (= 13,1 g) wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Diethylether/Toluol: 5/3) gereinigt. Nach Abdampfen des Laufmittelgemisches wird das braune Öl zur Kristallisation gebracht und aus Diethylether/Petrolether bei

30 - 50°C umkristallisiert. Es werden hellbraune Kristalle erhalten. Schmelzpunkt: 67 - 69°C; Ausbeute: 8,55 g (38 mMol) (= 74,5 % d. Th.).

Beispiel 1.2: Herstellung von 2-Anilino-4-formyldiethylacetal-6-cyclopropyl-pyrimidin

5

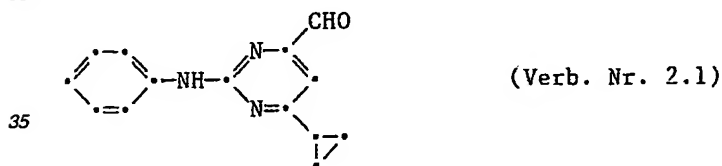


11,7 g (59,2 mMol) Phenylguanidin-hydrogencarbonat und 13,3 g (62,2 mMol) 1-Cyclopropyl-3-formyldiethylacetal-1,3-propandion in 40 ml Ethanol werden unter Rühren 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei die Kohlendioxidentwicklung mit fortschreitender Reaktionsdauer nachlässt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die dunkelbraune Emulsion mit 80 ml Diethylether versetzt, zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl (17 g) wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Toluol/Ethylacetat:5/2) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Laufmittelgemisches verbleibt ein rotbraunes Öl mit dem Brechungsindex n_D^{25} : 1,5815. Ausbeute: 15 g (48 mMol; 81,1 % d.Th.).

25

Beispiel 1.3 Herstellung von 2-Anilino-4-formyl-6-cyclopropyl-pyrimidin

30

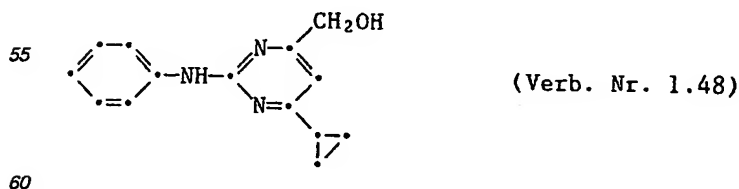


40

12,3 g (39,3 mMol) 2-Anilino-4-formyldiethylacetal-6-cyclopropyl-pyrimidin, 4 g (39,3 mMol) konz. Salzsäure und 75 ml Wasser werden unter intensivem Rühren 14 Stunden bei 50°C erwärmt und nach Zugabe von 2 g (19,6 mMol) konz. Salzsäure weitere 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden zu der beige gefärbten Suspension 50 ml Ethylacetat gegeben und mit 7 ml 30 %iger Natronlauge neutral gestellt. Die Ethylacetatlösung wird dann abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Zur Reinigung wird der bräunlich gefärbte Festkörper in Gegenwart von Aktivkohle aus 20 ml Isopropanol umkristallisiert. Die gelblichen Kristalle schmelzen bei 112 - 114°C. Ausbeute 7,9 g (33 mMol; 84 % d.Th.).

45

50 Beispiel 1.4: Herstellung von 2-Anilino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidin



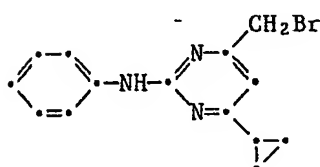
a) Zu 14,1 g (59 mMol) 2-Anilino-4-formyl-6-cyclopropyl-pyrimidin in 350 absolutem Methanol werden innerhalb von 15 Minuten unter Rühren bei Raumtemperatur 2,3 g (60 mMol) Natriumborhydrid

65

portionenweise zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch unter Wasserstoffentwicklung auf 28°C erwärmt. Nach 4 Stunden wird durch Zutropfen von 10 ml konz. Salzsäure angesäuert, 120 ml 10 %ige Natriumhydrogencarbonatlösung zugetropft und anschließend mit 250 ml Wasser verdünnt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet, in 600 ml Diethylether in der Wärme weitgehend gelöst, mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Das klare Filtrat wird bis zum Auftreten einer Trübung eingengt, mit Petrolether verdünnt und das hellgelbe Kristallpulver abfiltriert; Schmp. 123 - 125°C. Ausbeute: 10,8 g (44,8 mMol; 75,9 % d.Th.).

b) 5,9 g (23 mMol) 2-Anilino-4-methoxymethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin, hergestellt aus Phenylguanidin und 1-Cyclopropyl-4-methoxy-1,3-butandion, werden in 200 ml Dichlormethan gelöst und auf -68°C gekühlt. Zu der lachsfarbenen Lösung werden unter intensivem Rühren 6,8 g (27 mMol) Bortribromid innerhalb einer halben Stunde langsam zugetropft, anschliessend das Kältebad entfernt und noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 150 g Eiswasser wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert und aus Methanol unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Die hellgelben Kristalle schmelzen bei 124 - 126°C. Ausbeute: 4,7 g (19,5 mMol; 84,7 % d.Th.).

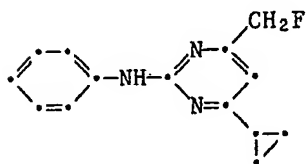
Beispiel 1.5: Herstellung von 2-Phenylamino-4-bromomethyl-6-cyclopropylpyrimidin



(Verb. Nr. 1.4)

Zu 12 g (50 mMol) 2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin und 0,4 g (50 mMol) Pyridin in 350 ml Diethylether werden innerhalb einer halben Stunde 15,6 g (75 mMol) Thionylbromid in 50 ml Diethylether unter Rühren zugetropft. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden nochmals 0,4 g (50 mMol) Pyridin zugegeben und 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 200 ml Wasser zugegeben und durch Zutropfen von 140 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird der pH-Wert 7 eingestellt. Nach dem Abtrennen wird die Diethyletherphase zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende braune Öl wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Toluol/Chloroform/Diethylether/Petrolether (Kp. 50 - 70°C): 5/3/1/1) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Laufmittelgemisches wird das gelbe Öl mit Diethylether/Petrolether (Kp. 50 - 70°C) verdünnt und in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Das gelbe Kristallpulver schmilzt zwischen 77,5 - 79,5°C. Ausbeute 9,7 g (32 mMol; 64 % d.Th.).

Beispiel 1.6 Herstellung von 2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-cyclopropylpyrimidin



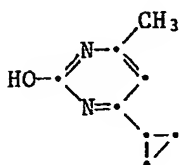
(Verb. Nr. 1.59)

a) 3,9 g (12,8 mMol) 2-Phenylamino-4-bromomethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin, 1,5 g (26 mMol) sprühgetrocknetes Kaliumfluorid und 0,3 g (1,13 mMol) 18-Crown-6-ether werden in 50 ml Acetonitril 40 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach werden weiter 0,75 g (13 mMol) Kaliumfluorid zugegeben und 22 Stunden erwärmt. Zur Vervollständigung der Reaktion werden nochmals 0,75 g (13 mMol) sprühgetrocknetes Kaliumfluorid und 0,1 g (0,38 mMol) 18-Crown-6-ether hinzugefügt und weitere 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension mit 150 ml Diethylether versetzt, dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende braune Öl wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Toluol/Chloroform/Diethylether/Petrolether (Kp. 50 - 70°C): 5/3/1/1) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Laufmittelgemisches wird das gelbe Öl mit 10 ml Petrolether (Kp. 50 - 70°C) verdünnt und in der

Kälte zur Kristallisation gebracht. Die gelben Kristalle schmelzen bei 48 - 52°C; Ausbeute: 2,1 g (8,6 mMol); 67,5 % d.Th.

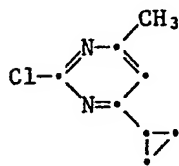
b) Zu einer Suspension von 9,1 g (37,8 mMol) 2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidin in 80 ml Dichlormethan werden unter Rühren innerhalb 1 Stunde 6,1 g (37,8 mMol) Diethylaminoschwefeltrifluorid in 15 ml Dichlormethan langsam zugetropft. Nach der Zugabe von 50 ml Eiswasser werden 50 ml 10 %ige wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung zugetropft. Nach beendeter Kohlendioxydentwicklung wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanlösungen werden mit 15 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Das zurückbleibende schwarze Öl wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Toluol/Chloroform/Diethylether/Petrolether (Kp. 50 - 70°); 5/3/1/1) gereinigt. Nach dem Abdampfen des Laufmittelgemisches wird das gelbe Öl mit 20 ml Petrolether (Kp. 50 - 70°C) verdünnt und in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Die gelblichen Kristalle schmelzen zwischen 50 - 52°C. Ausbeute: 4,9 g (20,1 mMol; 53 % d.Th.).

Beispiel 1.7: Herstellung von 2-Hydroxy-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin



6 g (100 mMol) Harnstoff und 12,6 g (100 mMol) 1-Cyclopropyl-1,3-butandion werden bei Raumtemperatur in 35 ml Ethanol mit 15 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 10-tägigem Stehen bei Raumtemperatur wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von maximal 45°C eingengt. Der Rückstand wird in 20 ml Ethanol gelöst, wobei sich nach kurzer Zeit das Hydrochlorid des Reaktionsproduktes abscheidet. Unter Rühren werden 20 ml Diethylether zugegeben, die ausgeschiedenen weissen Kristalle abfiltriert und mit einer Ethanol-Diethylethergemisch gewaschen und getrocknet. Durch Einengen des Filtrats und Umkristallisieren aus einem Ethanol/Diethylethergemisch:1/2 wird ein weiterer Anteil Hydrochlorid gewonnen. Die weissen Kristalle schmelzen > 230°C. Ausbeute: Hydrochlorid 12,6 g (67,5 mMol; 67,5 % d.Th.).

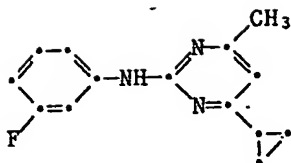
Beispiel 1.8: Herstellung von 2-Chlor-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin



(Verb. Nr. 3.1)

52,8 g (0,24 Mol) 2-Hydroxy-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-hydrochlorid werden unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch von 100 ml (1,1 Mol) Phosphoroxychlorid und 117 g (0,79 Mol) Diethylanilin eingetragen, wobei die Temperatur auf 63°C ansteigt. Nach 2 stündigem Erhitzen auf 110° wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf ein Eiswasser-Methylenchloridgegemisch ausgetragen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels werden 116,4 g Öl erhalten, das sich aus dem Reaktionsprodukt und Diethylanilin zusammensetzt. Die Abtrennung des Diäthylanilins und die Reinigung des rohen Reaktionsproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Hexan/Diethylacetat:3/1). Das nach einigen Tagen kristallisierende farblose Öl hat einen Brechungsindex n_D^{25} : 1.5419; Ausbeute: 35,7 g (0,21 Mol; 87,5 % d.Th.); Schmelzpunkt: 33 - 34°C.

Beispiel 1.9 Herstellung von 2-(m-Fluorphenylamino)-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin



(Verb. Nr. 1.63)

5

10

Eine Lösung von 5,5 g (50 mMol) 3-Fluoranilin und 9,3 g (55 mMol) 2-Chlor-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin in 100 ml Ethanol wird unter Rühren mit 5 ml konz. Salzsäure auf pH 1 gebracht und anschliessend 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die braune Emulsion mit 10 ml 30 %igem Ammoniak alkalisch gestellt, auf 100 ml Eiswasser gegossen und zweimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Die zurückbleibenden gelblichen Kristalle werden durch Umkristallisation aus Diisopropylether/Petrolether (Kp. 50 - 70°C) gereinigt. Die weissen Kristalle schmelzen bei 87 - 89°C; Ausbeute 8,3 g (34 mMol; 68 % d.Th.).

15

Auf diese Art oder nach einer der weiter oben angegebenen Methoden lassen sich folgende Verbindungen der Formel I herstellen.

20

25

30

35

40

45

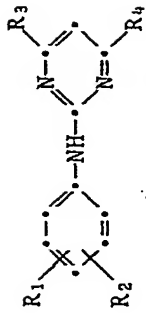
50

55

60


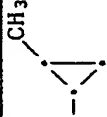

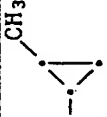
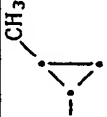


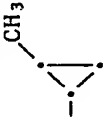


65

Tabelle 1: Verbindungen der Formel


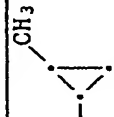










Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.1	H	H	CH ₃		Smp. 67-69°C
1.2	2-Cl	H	CH ₃		
1.3	H	H	H		Smp. 53-56°C
1.4	H	H	-CH ₂ Br		Smp. 77, 5-79, 5°C
1.5	3-Cl	H	CH ₃		Smp. 104-105°C
1.6	H	H	-C ₂ H ₅		Smp. 42-45°C
1.7	4-Cl	H	-CH ₃		Smp. 86-87°C
1.8	H	H	-CH ₂ Br		
1.9	H	H	-CH ₂ Cl		Smp. 50-52°C











Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.10	4-CH ₃	H	-CH ₃		Smp. 53-56°C
1.11	H	H	-CF ₃		
1.12	H	H	-C ₃ H ₇ -n		Smp. 44-46°C
1.13	H	H	-CH ₂ OH		Smp. 111-113°C
1.14	H	H	-CH ₃		Smp. 73-74°C
1.15	4-OCH ₃	H	CH ₃		Smp. 48-50°C
1.16	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.17	H	H	-CH ₂ Br		
1.18	H	H	-C ₄ H ₉ -n		dunkelbraunes Öl n _D ²⁴ : 1.5992
1.19	H	H	-CH ₂ OH		











Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.20	4-OC ₂ H ₅	H	CH ₃		Smp. 33-36°C
1.21	H	H	H		
1.22	H	H	-CH ₂ Br		
1.23	H	H	-CH ₂ Br		
1.24	H	H	H		
1.25	H	H	-C ₄ H ₉ sek.		Oel n _D ²⁴ : 1.6002
1.26	H	H	-CH ₂ OH		
1.27	4-Br	H	-CH ₃		Smp. 94-95°C
1.28	H	H	-CH ₃		Smp. 97-98°C
1.29	H	H	-CF ₃		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.30	H	H	-C ₄ H ₉ tert.		
1.31	H	H	-CH ₃		Smp. 50-52°C
1.32	H	H	-CF ₃		
1.33	4-F	H	-CH ₃		Smp. 89-91°C
1.34	H	H	H		
1.35	H	H	-CH ₂ Cl		Smp. 55-57°C
1.36	H	H	-CF ₃		
1.37	4-OCHF ₂	H	-CH ₃		Oel n _D ²⁵ : 1.5763
1.38	H	H	-C ₂ H ₅		
1.39	H	H	-CHCl ₂		Smp. 56-58°C

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.40	3-Cl	5-Cl	-CH ₃		
1.41	H	H	-CHCl ₂		
1.42	H	H	-CH ₃		Smp. 63-65°C
1.43	H	H	-CH ₂ OH		
1.44	3-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	-CH ₃		Oel n _D ²⁵ : 1.5498
1.45	H	H	-CF ₃		Smp. 66-69°C
1.46	4-OCF ₃	H	-CH ₃		
1.47	H	H	-CH ₂ OH		
1.48	H	H	-CH ₂ OH		Smp. 123-125°C
1.49	3-CF ₃	4-Cl	-CH ₃		Smp. 128-130°C

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R _η	Physikalische Konstante
1.50	H	H	H		
1.51	H	H	H		
1.52	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.53	3-Cl	4-Cl	-CH ₃		Smp. 85-87 °C
1.54	H	H	-CH ₃		Smp. 73-74 °C
1.55	2-F	H	-CH ₃		
1.56	H	H	-CH ₃		
1.57	H	H	H		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.58	H	H	-CH ₃		Smp. 58-61°C
1.59	H	H	-CH ₂ F		Smp. 48-52°C
1.60	3-Cl	4-CH ₃	-CH ₃		
1.61	H	H	H		
1.62	H	H	-CH ₃		
1.63	3-F	H	-CH ₃		Smp. 87-89°C
1.64	H	H	-CH ₃		
1.65	2-CH ₃	3-Cl	-CH ₃		
1.66	H	H	-CH ₃		Smp. 81-84°C
1.67	H	H	-CH ₂ F		Smp. 63-65°C

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.68	2-Cl	5-CH ₃	-CH ₃		
1.69	H	H	-CH ₃		Smp. 67-69°C
1.70	2-Br	H	-CH ₃		
1.71	2-CH ₃	4-Cl	-CH ₃		
1.72	H	H	-CH ₃		Smp. 64-66°C
1.73	2-Cl	6-CH ₃	-CH ₃		
1.74	H	H	-CH ₂ F		Smp. 43-45°C
1.75	H	H	-CH ₂ F		
1.76	3-Br	H	-CH ₃		
1.77	H	H			



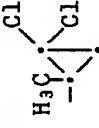
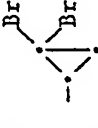



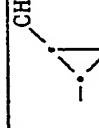
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.78	H	H	-CH ₃		Smp. 51-53°C
1.79	2-Cl	4-CH ₃	-CH ₃		
1.80	H	H			Oel n _D ²⁰ : 1.6101
1.81	H	H	-CH ₂ F		
1.82	3-Cl	4-F	-CH ₃		
1.83	H	H	-C ₃ H ₇ -l		
1.84	H	H	-CH ₃		Smp. 81-84°C
1.85	H	H	-C ₃ H ₇ -l		


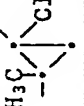
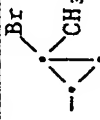


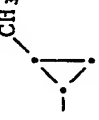

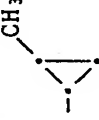
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.86	4-J	H	-CH ₃		
1.87	H	H	-CH ₂ F		Smp. 63-65°C
1.88	H	H	-C ₄ H ₉ -n		
1.89	2-CH ₃	H	-CH ₃		
1.90	H	H	-C ₃ H ₇ -i		Oel n _D ²⁴ : 1.6074
1.91	H	H	-CH ₃		Smp. 65-68°C
1.92	2-CH ₃	5-Cl	-CH ₃		
1.93	H	H	-CH ₃		
1.94	H	H	-CH ₂ F		Smp. 48-50°C


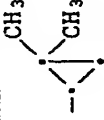
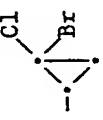






Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.95	2-OCH ₃	5-Cl	-CH ₃		
1.96	3-Cl	4-OCH ₃	-CH ₃		
1.97	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.98	H	H	-CH ₃		
1.99	2-Br	4-Br	-CH ₃		
1.100	H	H	-CH ₂ F		Smp. 38-41 °C
1.101	3-CH ₃	H	-CH ₃		
1.102	H	H	-C ₄ H ₉ -n		

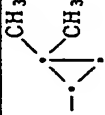

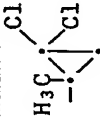

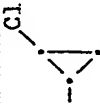


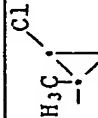
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.103	3-CH ₃	4-Br	-CH ₃		
1.104	H	H	-C ₃ H ₇ -n		
1.105	H	H	-CH ₃		
1.106	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH		
1.107	2-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.108	H	H	-CH ₂ F		Smp. 55-57°C
1.109	H	H	H		
1.110	H	H	-C ₃ H ₇ -n		





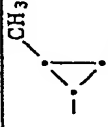


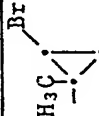


Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.111	3-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.112	H	H	-CH ₂ F		
1.113	H	H	-CH ₃		Smp. 83-85°C
1.114	2-Br	5-Br	-CH ₃		
1.115	2-CH ₃	4-Br	-CH ₃		
1.116	H	H	-C ₄ H ₉ -sek.		
1.117	2-CH ₃	5-F	-CH ₃		
1.118	4-C ₂ H ₅	H	-CH ₃		
1.119	H	H	H		


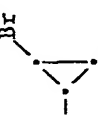


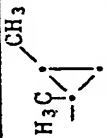



Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.120	H	H	-CH ₃		Smp. 51-54°C
1.121	2-Br	4-CH ₃	-CH ₃		
1.122	H	H	-CH ₂ F		
1.123	H	H	-CF ₃		
1.124	H	H	-CF ₃		
1.125	2-C ₃ H ₇ -1	H	-CH ₃		
1.126	H	H	-CH ₂ F		Smp. 44-47°C
1.127	H	H	-CH ₃		




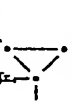





Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R _n	Physikalische Konstante
1.128	H	H			Smp. 54-56°C
1.129	2-Cl	4-Br	-CH ₃		
1.130	H	H	-C ₄ H ₉ -sek.		
1.131	H	H	-C ₂ H ₅		Smp. 57-59°C
1.132	4-C ₃ H ₇ -l	H	-CH ₃		
1.133	2-OCH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		
1.134	H	H	-CH ₃		
1.135	H	H	-CH ₂ Cl		
1.136	3-CF ₃	5-CF ₃	-CH ₃		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.137	H	H	-CF ₃		
1.138	H	H	-C ₂ H ₅		
1.139	2-CF ₃	H	-CH ₃		Smp. 56-58°C
1.140	H	H	H		
1.141	H	H	-CH ₃		
1.142	H	H	-CH ₂ Cl		
1.143	2-Cl	3-Cl	-CH ₃		
1.144	H	H	-C ₄ H ₉ -tert.		

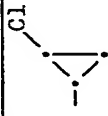
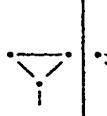
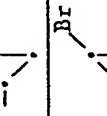
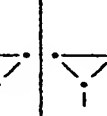
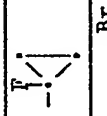
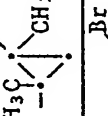
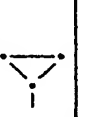

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.145	H	H	-C ₂ H ₅		Smp. 55-60°C
1.146	2-CF ₃	4-Cl	-CH ₃		
1.147	2-Cl	4-Cl	-CH ₃		
1.148	H	H	-CH ₃		
1.149	H	H	-CH ₂ Cl		
1.150	3-CF ₃	H	-CH ₃		Smp. 81-83°C
1.151	H	H	-C ₄ H ₉ -tert.		
1.152	4-CF ₃	H	-CH ₃		Smp. 60-62°C
1.153	2-Cl	5-CF ₃	-CH ₃		


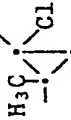


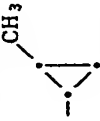
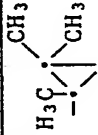
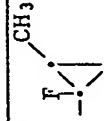

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.154	H	H	-CH ₂ Cl		Smp. 63-66°C
1.155	H	H	-CH ₃		Smp. 99-109°C
1.156	2-Cl	5-Cl	-CH ₃		
1.157	4-OC ₃ H ₇ -1	H	-CH ₃		
1.158	H	H	-C ₂ H ₅		Smp. 58-61°C
1.159	2-Cl	6-Cl	-CH ₃		
1.160	H	H	-C ₂ H ₅		
1.161	H	H	-CH ₃		

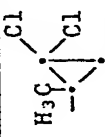
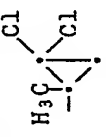
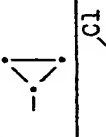
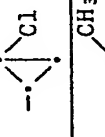
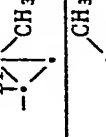
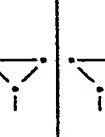
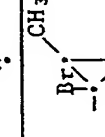
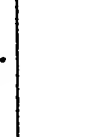
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R _n	Physikalische Konstante
1.162	H	H	-CH ₂ Cl		Smp. 55-57°C
1.163	2-OCH ₃	H	-CH ₃		
1.164	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		
1.165	H	H	H		
1.166	2-F	3-F	-CH ₃		
1.167	H	H	-C ₂ H ₅		
1.168	H	H	-CH ₃		
1.169	H	H	-CH ₂ Cl		


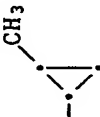



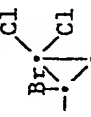



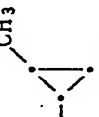


Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.170	3-OCH ₃	H	-CH ₃		Smp. 47-50°C
1.171	H	H	-CH ₂ Cl		
1.172	2-CH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		
1.173	2-F	4-F	-CH ₃		
1.174	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl		
1.175	H	H	-CH ₃		
1.176	H	H	-CH ₂ Cl		
1.177	2-OCHF ₂	H	-CH ₃		



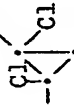

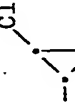


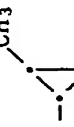



Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.178	H	H	-CH ₂ OH		
1.179	H	H	H		
1.180	2-F	5-F	-CH ₃		Oel
1.181	H	H	-CH ₂ OH		
1.182	H	H	-CH ₃		
1.183	H	H	-CHCl ₂		
1.184	4-OCF ₂ CHF ₂	H	-CH ₃		
1.185	H	H	-CH ₂ Cl		

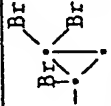



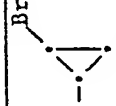
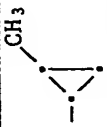


Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.186	H	H	H		
1.187	H	H			Oel
1.188	H	H			
1.189	H	H	-CH ₃		
1.190	4-OCF ₂ CHClF	H	-CH ₃		
1.191	H	H	-CH ₂ Cl		
1.192	2-F	6-F	-CH ₃		
1.193	H	H			
1.194	4-OC ₃ H _{7-n}	H	-CH ₃		

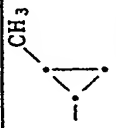
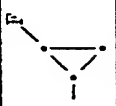

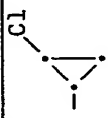

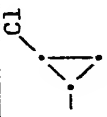
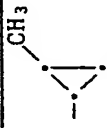


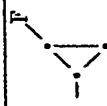
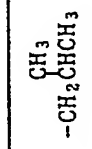

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₀	Physikalische Konstante
1.195	H	H			
1.196	H	H	-CH ₃		
1.197	H	H			
1.198	4-OCF ₂ CHCl ₂	H	-CH ₃		
1.199	H	H			
1.200	3-F	4-F	-CH ₃		Oel
1.201	H	H	-CClF ₂		Smp. 68-70°C
1.202	3-OC ₂ H ₅	H	-CH ₃		


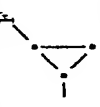
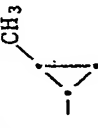

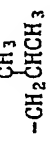
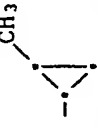

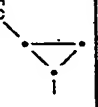



Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.203	H	H	-CH ₃		
1.204	H	H	-CH ₂ Br		
1.205	4-OCF ₂ CFCF ₂	H	-CH ₃		
1.206	2-OCH ₃	5-OCH ₃	-CH ₃		
1.207	H	H	-CH ₂ OH		
1.208	H	H	-CClF ₂		
1.209	H	H	-CH ₂ Br		
1.210	2-OCH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		








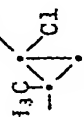


Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.211	H	H			Oel
1.212	H	H	-CH ₂ Br		
1.213	H	H			
1.214	H	H	-CH ₂ OH		
1.215	H	H			
1.216	3-OCH ₃	5-OCH ₃	-CH ₃		
1.217	H	H	-CH ₂ Br		
1.218	H	H			Smp. 44-46° C

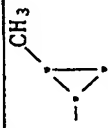
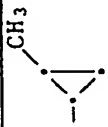




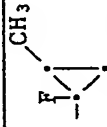

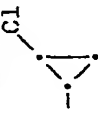


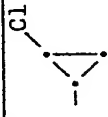

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.219	2-CH ₃	3-CH ₃	-CH ₃		
1.220	H	H	-CH ₂ OH		
1.221	H	H			
1.222	H	H			
1.223	2-CH ₃	4-CH ₃	-CH ₃		
1.224	H	H	-CH ₂ Br		
1.225	H	H			
1.226	2-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		

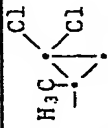

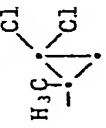







Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R _H	Physikalische Konstante
1.227	H	H	-CH ₂ OH		
1.228	H	H	-CF ₂ CF ₃		Smp. 50-52°C
1.229	H	H	-CH ₂ OH		
1.230	H	H			
1.231	2-CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃		
1.232	H	H	-CH ₂ Br		
1.233	H	H	-CF ₂ CF ₃		
1.234	H	H			





Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.235	H	H			Smp. 58-60°C
1.236	H	H			Smp. 75-77°C
1.237	3-CH ₃	4-CH ₃	-CH ₃		
1.238	H	H	-CH ₂ OH		Oel
1.239	H	H	-CH ₂ Br		
1.240	H	H			
1.241	H	H			
1.242	H	H			

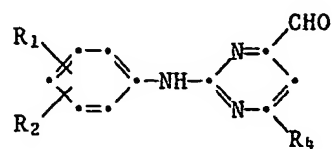
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
1.243	H	H	-CH ₂ Br		
1.244	H	H			
1.245	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₃		
1.246	H	H			Oel n _D ²⁵ : 1,6232
1.247	3-F	4-CH ₃	-CH ₃		
1.248	H	H			
1.249	H	H	-CH ₂ Br		

Fortsetzung: Tabelle 1

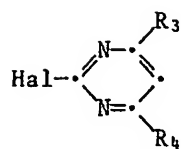
Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R _H	Physikalische Konstante
1.250	2-OCHF ₂	4-CH ₃	-CH ₃		Smp. 85-87°C
1.251	3-Cl	4-OCHF	-CH ₃		n _D ²⁵ 1.5898
1.252	3-OCH ₃	4-OCH ₃	-CH ₃		Smp. 74-76°C
1.253	H	H	-CH ₃		Smp. 97-99°C

In den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 werden beispielhaft Zwischenprodukte vorliegender Erfindung genannt.



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	Physikalische Konstante
2.1	H	H		Smp. 112-114°C
2.2	H	H		Smp. 123-127°C
2.3	H	H		Smp. 87-90°C
2.4	4-Cl	H		Smp. 128-132°C
2.5	H	H		
2.6	3-F	H		
2.7	4-F	H		

Tabelle 3:



Verb. Nr.	Hal	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
3.1	Cl	-CH ₃		Smp. 33-34°C
3.2	Cl	-CH ₃		Oel; n _D ²⁵ : 1.5432
3.3	Cl	-CH ₃		
3.4	Cl	-CH ₃		
3.5	Cl	-CH ₃		
3.6	Cl	-C ₃ H ₇ -i		
3.7	Cl			
3.8	Cl	-CH ₂ -		
3.9	Cl			
3.10	Br	-CH ₃		

Tabelle 3: Fortsetzung

Verb. Nr.	Hal	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
3.11	Cl	H		Smp. 32-35°C
3.12	Cl	-C ₄ H ₉ -n		
3.13	Cl	-CHCl ₂		
3.14	Cl	-CH ₃		
3.15	Cl	-CH ₃		
3.16	Cl	-CH ₃		
3.17	Cl	-C ₂ H ₅		
3.18	Cl	-CF ₂ CF ₃		
3.19	Cl	-CH ₃		
3.20	Br	-CH ₃		

Tabelle 3: Fortsetzung






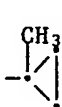

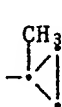




Verb. Nr.	Hal	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
3.21	Cl	-C ₂ H ₅		Smp. 28-31°C
3.22	Cl	-CH ₃		
3.23	Cl	-C ₄ H ₉ -sek.		
3.24	Cl	-CH ₃		Smp. 42-45°C
3.25	Cl			
3.26	Cl	-CH ₃		
3.27	Cl	-CH ₃		
3.28	Cl			
3.29	Br	-CH ₃		
3.30	Br	-CH ₃		

Tabelle 3: Fortsetzung

Verb. Nr.	Hal	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
3.31	Cl	-C ₃ H ₇ -n		
3.32	Cl	-CH ₃		
3.33	Br	-C ₂ H ₅		
3.34	Cl	-CF ₃		
3.35	Br	-C ₂ H ₅		
3.36	Cl	-CH ₃		
3.37	Cl	-CH ₃		
3.38	Cl	-CH ₃		
3.39	Cl	-CClF ₂		
3.40	Cl			
3.41	Cl	-CH ₂ Cl		
3.42	Cl	-CH ₂ F		
3.43	Br			
3.44	Br	-CH ₂ F		
3.45	Cl	-CH ₂ OH		


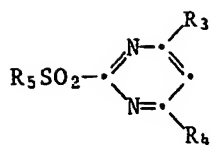
Verb. Nr.	Hal	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
3.46	Br	-CH ₂ OH		

Tabelle 4:



Verb. Nr.	R ₅	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
4.1	CH ₃	-CH ₃		
4.2	CH ₃	-CH ₃		
4.3	C ₆ H ₉ -n	-CH ₃		
4.4	CH ₃	-CH ₃		
4.5		-CH ₃		
4.6	CH ₃	-CH ₃		
4.7		-CH ₃		
4.8	C ₂ H ₅	-CH ₃		
4.9	CH ₃	-CH ₃		
4.10	CH ₃			Smp. 84-89°C

Tabelle 4: Fortsetzung



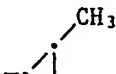

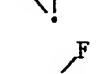
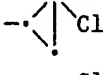




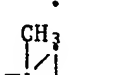
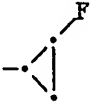
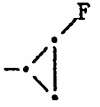
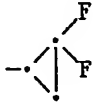
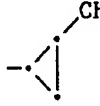
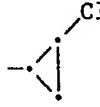
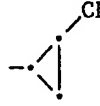
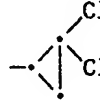
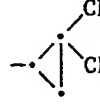


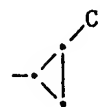
Verb. Nr.	R ₅	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
4.11		-CH ₃		Smp. 64-68°C
4.12	CH ₃	-CH ₃		
4.13	CH ₃	-CH ₃		
4.14	CH ₃	-CH ₃		
4.15	C ₂ H ₅	-CH ₃		
4.16	CH ₃	-C ₂ H ₅		
4.17	C ₂ H ₅	-CH ₃		
4.18	C ₃ H _{7-n}	-CH ₃		
4.19	CH ₃	-CH ₃		
4.20	C ₃ H _{7n}	-CH ₃		

Tabelle 4: Fortsetzung

Verb. Nr.	R ₅	R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
4.21	CH ₃	-CH ₃		
4.22	C ₃ H ₇ -n	-CH ₃		
4.23	CH ₃	-CH ₃		
4.24	CH ₃	-C ₂ H ₅		
4.25	CH ₃	-CH ₃		
4.26	C ₂ H ₅	-CH ₃		
4.27	CH ₃	-CH ₃		
4.28	CH ₃	-CH ₃		
4.29	CH ₃			Smp. 54-58°C
4.30	C ₃ H ₇ -n	-CH ₃		

2. Formulierungsbeispiele für flüssige Wirkstoffe der Formel I

% = Gewichtsprozent)
2.1. Emulsionskonzentrate

	a)	b)	c)	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	25 %	40 %	50 %	10
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5 %	8 %	6 %	15
Ricinusöl-polyethylenglykolether (36 Mol Ethylenoxid)	5 %	-	-	20
Tributylphenylpolyethylenglykolether (30 Mol Ethylenoxid)	-	12 %	4 %	25
Cyclohexanon	-	15 %	20 %	30
Xylolgemisch	65 %	25 %	20 %	35

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.2. Lösungen

	a)	b)	c)	d)	
Wirkstoff aus der Tabelle 1		80 %	10 %	5 %	95 %
Ethylenglykolmonomethyl-ether		20 %	-	-	-
Polyethylenglykol MG 400		-	70 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon		-	20 %	-	-
Epoxydiertes Kokosnussöl		-	-	1 %	5 %
Benzin (Siedegrenzen 160-190°C)		-	-	94 %	-

(MG = Molekulargewicht)

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

2.3. Granulate

	a)	b)
5 Wirkstoff aus der Tabelle 1	5 %	10 %
Kaolin	94 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	-
10 Attapulgit	-	90 %

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum abgedampft.

2.4. Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	2 %	5 %
20 Hochdisperse Kieselsäure	1 %	5 %
Talkum	97 %	-
Kaolin	-	90 %

25 Durch inniges Vermischen auf Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

Formulierungsbeispiele für feste Wirkstoffe der Formel I

30

(‰ = Gewichtsprozent)

2.5. Spritzpulver

	a)	b)	c)
35 Wirkstoff aus der Tabelle 1	25 %	50 %	75 %
Na-Lignin-sulfonat	5 %	5 %	-
40 Na-Lauryl-sulfat	3 %	-	5 %
Na-Diiso-butyl-naphthalin-sulfonat	-	6 %	10 %
45 Octylphenolpolyethylenglykolether (7-8 Mol Ethylenoxid)	-	2 %	-
50 Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
55 Kaolin	62 %	27 %	-

60

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

65

2.6. Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff aus der Tabelle 1	10 %	
Octylphenolpolyethylenglykoether (4-5 Mol Ethylenoxid)	3 %	
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %	
Ricinusölpolyglykoether (35 Mol Ethylenoxid)	4 %	5
Cyclohexanon	34 %	
Xylolgemisch	50 %	

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.7. Stäubemittel

	a)	b)	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	5 %	8 %	15
Talkum	95 %	-	
Kaolin	-	92 %	

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

2.8. Extruder Granulat

Wirkstoff aus der Tabelle 1	10 %	25
N-Ligninsulfonat	2 %	
Carboxymethylcellulose	1 %	
Kaolin	87 %	

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

2.9. Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff aus der Tabelle 1	3 %	
Polyethylenglykol (MG 200)	30 %	
Kaolin	94 %	35

(MG = Molekulargewicht)

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

2.10. Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff aus der Tabelle 1	40 %	40
Ethylenglykol	10 %	
Nonylphenolpolyethylenglykoether (15 Mol Ethylenoxid)	6 %	
N-Ligninsulfonat	10 %	
Carboxymethylcellulose	1 %	45
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %	
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8 %	
Wasser	32 %	

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

3. Biologische Beispiele**Beispiel 3.1: Wirkung gegen *Venturia inaequalis* auf Apfeltrieben****Residual-protective Wirkung**

Apfelstecklinge mit 10-20 cm langen Frischtrieben werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die Pflanzen werden dann während 5 Tagen bei 90-100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert und während 10 weiteren Tagen in einem Gewächshaus bei 20-24°C aufgestellt. Der Schorfbefall wird 15 Tage nach der Infektion beurteilt.

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen gegen *Venturia* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20 %). So reduzierten z.B. die Verbindungen Nr. 1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.126, 1.145, 1.158, 1.180, 1.200 und 1.236 den *Venturia*-Befall auf 0 bis 10 %. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen

weisen dagegen einen *Venturia*-Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.2: Wirkung gegen *Botrytis cinerea* an Apfelfrüchten

5 Residual-protektive Wirkung

Künstlich verletzte Äpfel werden behandelt, indem eine aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellte Spritzbrühe (0,002 % Aktivsubstanz) auf die Verletzungsstellen aufgefropft wird. Die behandelten Früchte werden anschliessend mit einer Sporensuspension des Pilzes inokuliert und während einer Woche bei hoher Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C inkubiert. Bei der Auswertung werden die angefaulten Verletzungsstellen
10 gezählt und daraus die fungizide Wirkung der Testsubstanz abgeleitet.

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen gegen *Botrytis* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20 %). So reduzierten z.B. die Verbindungen Nr. 1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.31, 1.33, 1.35, 1.48, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.126, 1.131, 1.145, 1.158, 1.180 und 1.236 den *Botrytis*-Befall auf 0 bis 10%. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Botrytis*-Befall von 100 % auf.

15

Beispiel 3.3: Wirkung gegen *Erysiphe graminis* auf Gerste

a) Residual-protektive Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 3-4 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen werden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.
20

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen gegen *Erysiphe* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20 %). So reduzierten z.B. die Verbindungen Nr. 1.1, 1.6, 1.13, 1.14, 1.35, 1.48, 1.59, 1.66, 1.69, 1.84, 1.87, 1.94, 1.108, 1.131, 1.158 und 1.236 den *Erysiphe*-Befall auf 0 bis 10 %. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Erysiphe*-Befall von 100 % auf.
25

Beispiel 3.4: Wirkung gegen *Helminthosporium gramineum*

Weizenkörner werden mit einer Sporensuspension des Pilzes kontaminiert und wieder angetrocknet. Die kontaminierten Körner werden mit einer aus Spritzpulver hergestellten Suspension der Testsubstanz gebeizt (600 ppm Wirkstoff bezogen auf das Gewicht der Samen). Nach zwei Tagen werden die Körner auf geeignete Agarschalen ausgelegt und nach weiteren vier Tagen wird die Entwicklung der Pilzkolonien um die Körner herum beurteilt. Anzahl und Grösse der Pilzkolonien werden zur Beurteilung der Testsubstanz herangezogen. Die Verbindungen der Tabelle verhindern den Pilzbefall weitgehend (0 bis 10 % Pilzbefall).
30

35

Beispiel 3.5 Wirkung gegen *Colletotrichum lagenarium* auf Gurken

Gurkenpflanzen werden nach 2-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffs hergestellten Spritzbrühe (Konzentration 0,002 %) besprüht. Nach 2 Tagen werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension (1,5x10⁵ Sporen/ml) des Pilzes infiziert und für 36 Stunden bei 23°C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Inkubation wird dann bei normaler Luftfeuchtigkeit und ca. 22-23°C weitergeführt. Der eingetretene Pilzbefall wird 8 Tage nach der Infektion beurteilt. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen einen Pilzbefall von 100 % auf.
40

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen gute Wirksamkeit und verhindern die Ausbreitung des Krankheitsbefalls. Der Pilzbefall wird auf 20 % oder weniger zurückgedrängt.

45

Beispiel 3.6. a) Kontakt-Wirkung gegen *Nephotettix cincticeps* und *Nilaparvata lugens* (Nymphen);

Der Test wird an wachsenden Reis-Pflanzen durchgeführt. Dazu werden jeweils 4 Pflanzen (14-20 Tage alt) mit einer Höhe von ca. 15 cm in Töpfe (Durchmesser 5,5 cm) eingepflanzt.

Die Pflanzen werden auf einem Drehteller mit 100 ml einer wässrigen Emulsions-Zubereitung enthaltend 400 ppm des jeweiligen Wirkstoffes besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages erfolgt die Besiedlung jeder Pflanze mit je 20 Nymphen der Testtiere im dritten Stadium. Um die Zikaden am Entweichen zu hindern, wird über die besiedelten Pflanzen jeweils ein beidseitig offener Glaszylinder gestülpt und dieser mit einem Gaze-Deckel abgedeckt. Die Nymphen werden bis zum Erreichen des Adultstadiums über 6 Tage an der behandelten Pflanze gehalten. Die Auswertung auf prozentuale Mortalität erfolgt 6 Tage nach der Besiedlung.
50
55 Der Versuch wird bei etwa 27°C, 60 % rel. Luftfeuchtigkeit und einer Beleuchtungsperiode von 16 Stunden durchgeführt.

b) Systemische Wirkung gegen *Nilaparvata lugens* (Wasser)

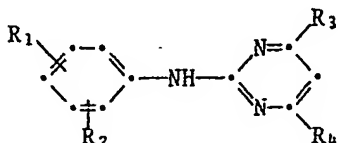
Etwa 10 Tage alte Reispflanzen (ca. 10 cm hoch) werden in einen Plastik-Becher eingestellt, der 150 ml einer wässrigen Emulsions-Zubereitung des zu prüfenden Wirkstoffes in einer Konzentration von 100 ppm enthält und mit einem Löcher aufweisenden Plastikdeckel abgeschlossen ist. Die Wurzel der Reis-pflanze wird durch ein Loch in dem Plastikdeckel in die wässrige Test-Zubereitung geschoben. Dann wird die Reis-pflanze mit 20 Nymphen von *Nilaparvata lugens* im N 2 bis N 3 Stadium besiedelt und mit einem Plastikzylinder abgedeckt. Der Versuch wird bei ca. 26°C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit mit einer Beleuchtungsperiode von 16 Stunden durchgeführt. Nach fünf Tagen wird auf die Anzahl der abgetöteten Testtiere, im Vergleich zu
60
65

unbehandelten Kontrollen, bonitiert. Damit wird festgestellt, ob der über die Wurzel aufgenommene Wirkstoff die Testtiere an den oberen Pflanzenteilen abtötet.

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigen sowohl im Test a) wie b) eine stark abtötende Wirkung auf die Reisschädlinge. Die Mortalitätsrate liegt bei 80 % oder mehr. Mit den Verbindungen Nr. 1.1, 1.6, 1.14, 1.59, 1.66, 1.87, 1.94, 1.108 und 1.236 wurde fast vollständige Abtötung (98-100 %) erzielt.

Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel I



in welcher bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃ Halogenalkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder durch Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl.

2. Eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, worin R₃ und R₄ die genannte Bedeutung haben und R₁ und R₂ Wasserstoff darstellen.

3. Eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, in welcher bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃ Halogenalkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder durch Halogen oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl.

4. Eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 3, in welcher bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Halogenmethyl, Methoxy, Ethoxy oder Halogenmethoxy;

R₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder sek.-Butyl; oder durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiertes Methyl, oder Ethyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl.

5. Eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, in welcher bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Difluormethoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl; durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁-C₂-Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₄-Cycloalkyl.

6. Eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, in welcher bedeuten: R₁ und R₂ Wasserstoff;

R₃ C₁-C₃-Alkyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Hydroxy substituiertes Methyl; Cyclopropyl, durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₄-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Fluor, Chlor, Brom bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₄-Cycloalkyl.

7. Eine Verbindung gemäss Anspruch 3, ausgewählt aus

2-Phenylamino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin und

2-(p-Fluorphenylamino)-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin.

8. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1, ausgewählt aus

2-Phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)-pyrimidin,

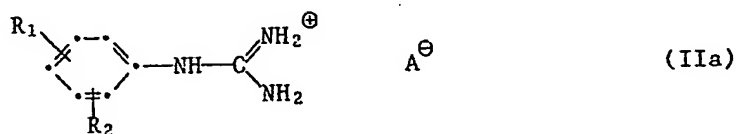
2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorocyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-fluorocyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-chlorocyclopropyl)-pyrimidin,
 2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin und
 2-Phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin.

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man
 1) ein Phenylguanidinsalz der Formel IIa



oder das zugrundeliegende Guanidin der Formel IIb



mit einem Diketon der Formel III



mit oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 60°C bis 160°C reagieren lässt, oder

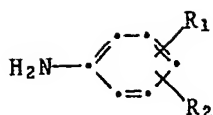
2) Harnstoff mit einem Diketon der Formel III in Gegenwart einer Säure in einem inerten
 Lösungsmittel bei Temperaturen von 20°C bis 140°C zur Reaktion bringt und danach bei
 Rückflusstemperatur zu einer Pyrimidinverbindung der Formel V



cyclisiert, die OH-Gruppe in der erhaltenen Verbindung mit überschüssigem POHal₃ in Gegenwart
 oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 50°C bis 110°C gegen Halogen
 austauscht



wobei Hal in vorstehenden Formeln Halogen bedeutet, und die erhaltene Verbindung der Formel VI
 weiter mit einer Anilinverbindung der Formel VII



(VII)

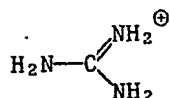
5

bei 60°C bis 120°C je nach Verfahrensbedingungen entweder a) in Gegenwart eines Protonenakzeptors mit oder ohne Lösungsmittel oder b) in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt; oder

10

3) ein Guanidinsalz der Formel VIII

15



(VIII)

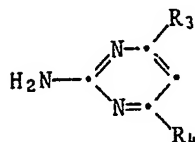
20

mit einem Diketon der Formel III

a) ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 100°C bis 160°C, oder

b) in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 30°C bis 140°C zu einer Pyrimidinverbindung der Formel IX

25



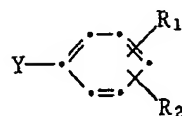
(IX)

30

35

cyclisiert, und die erhaltene Verbindung mit einer Verbindung der Formel X

40



(X)

45

unter Abspaltung von HY in Gegenwart eines Protonenakzeptors in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 30°C bis 140°C umgesetzt, wobei in den Formeln II bis X die Substituenten R1 bis R4 die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, A⁻ ein Säureanion und Y Halogen darstellen.

50

10. Mittel zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls durch schädliche Insekten oder Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 enthält, zusammen mit einem geeigneten Trägermaterial.

11. Mittel gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 2 enthält.

55

12. Mittel gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 3 enthält.

13. Mittel gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 4 enthält.

60

14. Mittel gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 5 bis 8 enthält.

15. Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch Schadinsekten oder phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 auf die Pflanze, auf Pflanzenteile oder

65

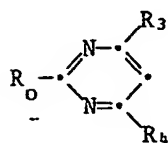
ihren Standort appliziert.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 2 bis 8 appliziert.

17. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass phytopathogene Pilze bekämpft werden.

18. Verfahren zur Herstellung eines agrochemischen Mittels gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 mit geeigneten festen oder flüssigen Zusatzstoffen und/oder Tensiden innig vermischt.

19. Eine Verbindung der Formel



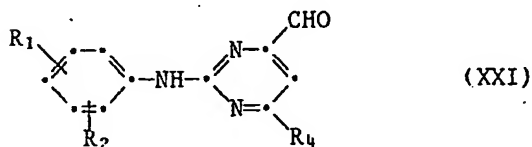
worin R₀ Halogen oder R₅-SO₂- bedeutet,

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl; oder durch Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl; und

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl darstellen, und

R₅ C₁-C₈Alkyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen oder C₁-C₄Alkyl substituiertes Benzyl bedeutet.

20. Eine Verbindung der Formel XXI



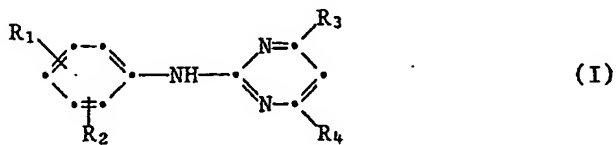
worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkoxy;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: Es

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



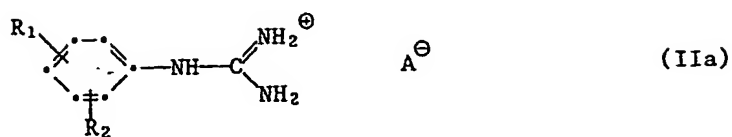
in welcher bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃ Halogenalkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder durch Halogen, Hydroxy oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, dadurch gekennzeichnet, dass man

1) ein Phenylguanidinsalz der Formel IIa



5

10

oder das zugrundeliegende Guanidin der Formel IIb



15

20

mit einem Diketon der Formel III

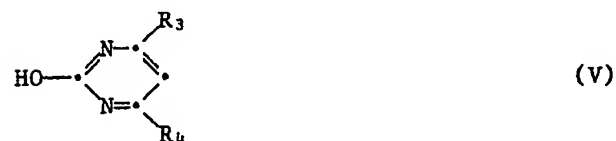


25

mit oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 60°C bis 160°C reagieren lässt, oder

2) Harnstoff mit einem Diketon der Formel III in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20°C bis 140°C zur Reaktion bringt und danach bei Rückflusstemperatur zu einer Pyrimidinverbindung der Formel V

30



35

40

cyclisiert, die OH-Gruppe in der erhaltenen Verbindung mit überschüssigem POHal₃ in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 50°C bis 110°C gegen Halogen austauscht

45



50

55

wobei Hal in vorstehenden Formeln Halogen bedeutet, und die erhaltene Verbindung der Formel VI weiter mit einer Anilinverbindung der Formel VII

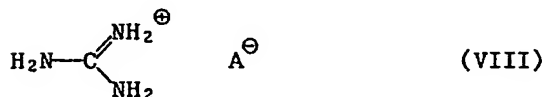


60

65

bei 60°C bis 120°C je nach Verfahrensbedingungen entweder a) in Gegenwart eines Protonenakzeptors mit oder ohne Lösungsmittel oder b) in Gegenwart einer Säure in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt; oder

3) ein Guanidinsalz der Formel VIII



mit einem Diketon der Formel III

a) ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 100°C bis 160°C, oder

b) in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 30°C bis 140°C zu einer Pyrimidinverbindung der Formel IX



cyclisiert, und die erhaltene Verbindung mit einer Verbindung der Formel X



unter Abspaltung von HY in Gegenwart eines Protonenakzeptors in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 30°C bis 140°C umgesetzt, wobei in den Formeln II bis X die Substituenten R₁ bis R₄ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, A[⊖] ein Säureanion und Y Halogen darstellen.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin R₁ und R₂ Wasserstoff darstellen, und die übrigen Substituenten die genannte Bedeutung haben.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder durch Halogen oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Halogenmethyl, Methoxy, Ethoxy oder Halogenmethoxy;

R₃ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder sek.-Butyl; oder durch Fluor, Chlor, Brom oder Cyano substituiertes Methyl, oder Ethyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin bedeuten:

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Difluormethoxy;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl; durch Halogen oder Hydroxy substituiertes C₁-C₂-Alkyl; Cyclopropyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₆-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Halogen bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₄-Cycloalkyl.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen hergestellt werden, worin bedeuten:

R₁ und R₂ Wasserstoff;

R₃ C₁-C₃-Alkyl, durch Fluor, Chlor, Brom oder Hydroxy substituiertes Methyl; Cyclopropyl, durch Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Cyclopropyl;

R₄ C₃-C₄-Cycloalkyl oder durch Methyl und/oder Fluor, Chlor, Brom bis zu dreifach gleich oder verschieden substituiertes C₃-C₄-Cycloalkyl.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung hergestellt werden, ausgewählt aus

2-Phenylamino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-ethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin und

2-(p-Fluorphenylamino)-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung hergestellt wird, ausgewählt aus

2-Phenylamino-4,6-bis(cyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-cyclopropyl-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-hydroxymethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-fluorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-chlorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-methyl-6-(2-difluorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-fluorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-chlorcyclopropyl)-pyrimidin,

2-Phenylamino-4-fluormethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin und

2-Phenylamino-4-ethyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 88810640.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	<u>EP - A2 - 0 172 786 (CIBA-GEIGY)</u> * Seiten 37-41; Ansprüche 1,8,9,13,15 * --	1,9,10, 15,17, 19	C 07 D 239/42 C 07 D 239/30 C 07 D 239/38 A 01 N 43/54
A	<u>EP - A2 - 0 135 472 (CIBA-GEIGY)</u> * Seiten 45-49; Ansprüche 1,7,8,11 * --	1,9,10, 15,17, 18,19	
A	<u>EP - A2 - 0 013 143 (ICI AUSTRALIA)</u> * Ansprüche 1,10,14,18,19,20 * --	1,9,10, 15,19	
A	<u>US - A - 3 499 898 (BEBENBURG et al.)</u> * Spalte 1, Zeile 17 - Spalte 2, Zeile 25 * ----	1,9,19	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 D 239/00
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 02-01-1989	Prüfer LUX
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			